刺桑皮正丁醇部位化学成分研究

张高荣[1,2]，黄锡山[2]，黄艳[2]，赖红芳[1]，王爱娟[1]，李俊[2*]

（1. 河池学院 化学与生物工程学院，微生物及植物资源开发利用重点实验室，广西 宜州 546300；2. 广西师范大学 化学与药学学院，省部共建药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室，广西 桂林 541000）

摘要： 为研究刺桑（*Streblus ilicifolius*）皮正丁醇部位的化学成分，该文采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20、反相半制备高效液相等色谱方法对刺桑皮正丁醇萃取部位进行分离、纯化，综合理化性质及波谱数据鉴定其化合物的结构。结果表明：从刺桑皮正丁醇萃取物中分离得到 **16** 个化合物，分别鉴定为 icariside E5 (**1**)、裂环异落叶松脂醇-9-*O*-*β*-吡喃葡萄糖苷(**2**)、2，4，6-三甲氧基苯酚-1-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**3**)、9-*O*-*β*-glucopyranosyl trans-cinnamyl alcohol (**4**)、3，4，5-三甲氧基苯酚-1-*O*-*β*-呋喃芹糖基-(1"→6′)-*β*-吡喃葡萄糖苷(**5**)、3-羟基-4，5-二甲氧基苯酚-*β*-D-吡喃葡萄糖苷 (**6**)、2，6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*-*β*-D-吡喃葡萄糖苷(**7**)、isotachioside (**8**)、ficuscarpanoside A (**9**)、uridine (**10**)、methyl syringate 4-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**11**)、3，4，5-三甲氧基苯酚-*β*-D-吡喃葡萄糖苷 (**12**)、木犀草素 (**13**)、人参皂苷 Rg1 (**14**)、(+)-lyonirenisol-3α-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**15**)、myricetin 3-neohesperidoside (**16**)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词： 刺桑，化学成分，icariside E5，裂环异落叶松脂醇-9-*O*-*β*-吡喃葡萄糖苷，人参皂苷 Rg1

中图分类号： Q946　　　　**文献标识码：** A

Chemical constituents from the bark of n-BuOH fraction of *Streblus ilicifolius*

ZHANG Gaorong[1, 2], HUANG Xishan[2], HUANG Yan[2], LAI Hongfang[1], Wang Aijuan[1], LI Jun[2*]

(1. *College of Chemistry and Bio-Engineering Hechi University*, *Guangxi Colleges Universities Key Laboratory of Exploitation of Microbial and Botanical Resources*, Yizhou 546300, Guangxi, China; 2. *State Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources*, *School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, *Guangxi Normal University*, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: To study the chemical constituents from the n-BuOH part of the bark of *Streblus ilicifolius*, sixteen compounds were isolated and purified from the n-BuOH part of the bark of *S. ilicifolius* by means of various column chromatographic techniques, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and preparative RP-HPLC. The structures of the isolates were identified by physiochemical properties and spectral data. The results were as follow: The compounds were identified as icariside E5 (**1**), secoisolariciresinol 9-*O*-*β*-glucopyranoside (**2**), 2,4,6-trimethoxyphenol-1-*O*-*β*-D-glycoside(**3**),9-*O*-*β*-glucopyranosyl trans-cinnamyl alcohol(**4**), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*-*β*-apiofuranosyl-(1"→6′)-*β*-glucopyranoside(**5**),3-hydroxy-4,5-dimethoxyphenyl-*β*-D-glucopyranoside(**6**), 2,6-dimethoxy-4- hydroxyphenol-1-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**7**), isotachioside(**8**),

基金项目： 国家自然科学基金（216620040）；河池学院高层次人才科研项目（2021GCC018）；河池学院科研项目（2020XJYB007）；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2022KY0611）[Supported by National Natural Science Foundation of China（2020XJYB007）; High-level Talents Scientific Research Project of Hechi University（2021GCC018）; Scientific Research Project of Hechi University（2020XJYB007）; Basic Ability Enhancement Program for Young and Middle-aged Teachers of Guangxi（2022KY0611）]。

第一作者： 张高荣（1992-），硕士研究生，主要从事天然药物化学研究，(E-mail) zhanggaorong15@163.com。

*****通信作者：** 李俊，教授，博士生导师，主要从事天然产物化学研究，(E-mail) lijun9593@gxnu.edu.cn。

ficuscarpanoside A(**9**), uridine(**10**), methyl syringate 4-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**11**), 3,4,5-trimethoxyphenyl-*β*-D-glucopyranoside(**12**), luteolin(**13**), ginsenoside Rg1(**14**), (+)-lyonirenisol-3*α*-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**15**), myricetin 3-neohesperidoside (**16**). All compounds were isolated from plants of *Streblus* for the first time.

Key words: *Streblus ilicifolius*, chemical constituents, icariside E5, secoisolariciresinol 9-*O*-*β*-glucopyranoside, ginsenoside Rg1

植物药或其他天然产物的化学成分和药理活性多样，是药物研发先导化合物的宝库，因此从天然植物，特别是从民间药用植物发现先导化合物是药物研发的热点。鹊肾树属植物中的鹊肾树、假鹊肾树和刺桑在民间一直作为民间药使用，药用历史悠久。

鹊肾树属(*Streblus* Lour.)属于桑科 (Moraceae) 植物。该属植物大约有22种，我国分布有7种，包括鹊肾树、假鹊肾树、刺桑、双果桑、尾叶刺桑、叶被木和米杨噎，主要分布在海南、广西、云南东南至西南部地区（中国科学院中国植物志编委会，1998）。鹊肾树属植物的化学成分多样，且具有多种药理活性，常作为药物在民间使用。鹊肾树的叶萃取物具有抗癌作用（梁成钦等，2010），其心材或皮的化学成分具有抗菌、抗肝炎病毒、抗氧化、抗炎等的药理作用（黄纪国等，2012；Li et al., 2012；张高荣等，2021）。假鹊肾树皮常用于治疗外伤出血，跌打损伤，消化道出血，因此常常被称为"止血树皮"、"滑叶跌打"（HE et al., 2017; 陈锦明等，1983）。前期化学药效物质研究表明，该属植物的化学成分主要有苯丙素类、甾体类、黄酮类[1]、萜类及其他类化合物（Prakash et al., 1992；Li et al., 2012；Li et al., 2012; Li et al., 2013； Li et al., 2014；Singh et al., 2015；Ren et al., 2017；张高荣等，2021）。刺桑 (*Streblus ilicifolius* 隶属于鹊肾树属植物。基于同属植物亲缘性关系，其化学成分及药理活性可能具有相似性。经文献调研发现，刺桑化学成分及其生物活性的研究未见报道。基于鹊肾树和假鹊肾树的化学成分及多样的药理活性，为了更深入研究、开发和利用该属植物，本研究通过多种色谱方法，对刺桑皮正丁醇部位进行化学成分研究，共鉴定**16**个化合物，主要为酚苷类化合物，化合物结构式如图1所示。这些化合物均为首次从鹊肾树属植物中分离得到。

图 1 化合物 1−16 的结构式

Fig. 1 Structures of compounds 1−16

1 材料与仪器

1.1 实验材料

实验药材于 2019 年 8 月 12 日采自海南陵水县佳西，经云南中医药大学中药学院李国栋教授鉴定为刺桑(*Streblus ilicifolius*，植物标本(ZFC201903014e) 存放于广西师范大学化学与药学学院国家重点实验室天然产物研究室。

1.2 实验仪器和试剂

Agilent 6545 Q-TOF LC-MS 高分辨质谱仪（美国 Agilent 公司）；Bruker AVANCE 400/600 MHz 核磁共振仪（Bruker BioSpin AGFacilities 公司）；LC3000 半制备高效液相色谱仪（北京创新通恒科技有限公司）；LC1260 半制备高效液相色谱仪（美国 Agilent 公司）；柱层析硅胶粉 (200-400 目) 和薄层色谱硅胶板(G254) 购自青岛海洋化工厂；ODS 填料、Sephadex LH-20 填料、MCI 填料 (Merck, Germany) 均购自于北京绿百草科技有限公司。5%硫酸乙醇显色剂自配，其原材料购自于西陇化工有限公司；甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、二氯甲烷等分析纯化学试剂均购自于西陇化工有限公司。

2 实验方法

干燥的刺桑皮 20 kg，粉碎成粗粉，用75%乙醇浸泡过夜，70℃加热回流提取4次（一次80 L），浓缩，除尽乙醇后得到乙醇提取物浸膏 1.8 kg。将所得浸膏用水溶解，分别用乙酸乙酯和正丁醇进行萃取，得到乙酸乙酯萃取物部位(523.8 g) 和正丁醇萃取物部位 (374.6 g)。

将正丁醇萃取物部位 (374.6 g) 与等量的硅胶 (200～300目) 进行拌样，混匀烘干，二氯甲烷-甲醇 (v/v 100:0～1:1) 作为洗脱剂经硅胶柱层析进行梯度洗脱，得到7个Fr.1-Fr.7组分。Fr.3 (28.3 g) 用RP-C_{18} 填料进行拌样，用甲醇-水（v/v 5:95～100:0）体系经RP-C_{18}柱层析进行梯度洗脱，得到8个亚组分Fr.3-1-Fr.3-8。Fr.3-3 经RP-C18 柱，甲醇-水 (v/v 5:95～50:50) 体系梯度洗脱得到8个组分Fr.3-3-1-Fr.3-3-8. Fr.3-3-1经Sephadex LH-20，流动相洗脱剂为甲醇-水 (v/v 20:80)，然后经半制备HPLC以甲醇-水 (v/v 20:80) 洗脱得到化合物**1** (3.8 mg)。化合物**2** (4.6 mg) 经葡聚糖凝胶Sephadex LH-20 (甲醇) 分离后以甲醇-水 (v/v 30:70) 为流动相经半制备型HPLC分离得到。化合物**4** (3.7 mg) 由馏分Fr.3-3-8 通过半制备HPLC以甲醇-水 (v/v 28:72) 洗脱得到。

Fr.3-4 组分先用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，甲醇作为流动相，合并得到6个馏分Fr.3-4-1-Fr.3-4-6。Fr.3-4-2 通过半制备HPLC以甲醇-水 (v/v 20:80) 洗脱得到化合物化合物**3**(5.1 mg)。Fr.3-5组分先用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20分离，甲醇作为流动相，合并得到6个馏分Fr.3-5-1-Fr.3-5-6。Fr.3-5-3 组分再次经过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，甲醇-水 (v/v 10:90～80:20) 作为流动相进行梯度洗脱后通过半制备HPLC以甲醇-水 (v/v 18:82) 洗脱得到化合物**5** (3.4 mg)。Fr.3-5-5 再次经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，甲醇-水 (v/v 10:90～80:20) 作为流动相进行梯度洗脱后得到5个馏分，将Fr.3-5-5-2和Fr.3-5-5-3馏分分别通过半制备HPLC以甲醇-水 (v/v 16:84) 洗脱分别得到化合物**13** (3.5 mg) 和化合物**6** (3.0 mg)。

Fr.4 组分经过硅胶柱层析，以二氯甲烷:甲醇 (v/v 20:1～1:1) 体系进行梯度洗脱，得到5个馏分Fr.4-1-Fr.4-5。Fr.4-2馏分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，甲醇作为流动相，合并得到7个馏分Fr.4-2-1-Fr.4-2-7。将Fr.4-2-2 组分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，二氯甲烷-甲醇 (v/v 1:1)作为流动相分离得到7小段Fr.4-2-2-1- Fr.4-2-2-7。Fr.4-2-2-2、Fr.4-2-2-3、Fr.4-2-2-5馏分分别通过半制备HPLC，以乙腈-水 (v/v 8:92) 洗脱分别得到化合物**8** (3.4 mg)、化合物**9** (3.5 mg)、化合物**10** (4.1 mg)。Fr.4-2-5馏分经葡聚糖凝胶Sephadex LH-20 分离，甲醇-水 (v/v 30:70) 体系作为流动相进行洗脱，再通过半制备型HPLC，以甲醇-水 (v/v 16:84) 体系进行洗脱得到化合物**12** (2.8 mg)。Fr.4-4 馏分经葡聚糖凝胶Sephadex LH-20分离，甲醇作为流动相，合并得到5个馏分Fr.4-4-1- Fr.4-4-5。Fr.4-4-2 馏分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分

离，甲醇-水（v/v 10:90～80:20）作为流动相进行梯度洗脱得到4个小段Fr.4-4-2-1- Fr.4-4-2-4。Fr.4-4-2-2 经半制备型HPLC，以甲醇-水（v/v 18:82）体系洗脱得到化合物**7**（4.3 mg）。Fr.4-4-3 馏分经葡聚糖凝胶Sephadex LH-20分离，甲醇-水（v/v 10:90～80:20）作为流动相进行洗脱得到5个馏分Fr.4-4-3-1- Fr.4-4-3-5。Fr.4-4-3-1馏分经半制备型HPLC，以甲醇-水（v/v 16:84）体系洗脱得到化合物**11**（2.9 mg）和化合物**14**（4.0 mg）。Fr.4-3馏分合并后经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 分离，甲醇-水（v/v 10:90～80:20)作为流动相进行梯度洗脱得到6个小段Fr.4-3-1- Fr.4-3-6。Fr.4-3-2 经半制备型HPLC，以甲醇-水（v/v 18:82）体系洗脱得到化合物**15** (6.6 mg)。Fr.4-3-3 经半制备型HPLC，以甲醇-水（v/v 10:90）体系洗脱分别得到**16** (3.1 mg)。

3 化合物结构鉴定

化合物**1**　无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 545.1993 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 6.58 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2), 6.56 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-5), 6.47 (1H, dd, *J* =8.0, 1.9 Hz, H-6), 2.96 (1H, dd, *J* = 13.8, 5.6 Hz, H-7a), 2.72 (1H, dd, *J* = 13.8, 9.4 Hz, H-7b), 3.95 (1H, d, *J* =6.7, 2.7 Hz, H-8a), 3.76 (1H, m, H-9a), 3.65 (1H, m, H-9b), 6.93 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2ˊ), 6.91 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6ˊ), 6.54 (1H, dd, *J* = 16.0 Hz, H-7ˊ), 6.31 (1H, dd, *J* = 16.0 Hz, H-8ˊ), 4.22 (1H, d, *J* = 5.6, 1.6 Hz, H-9ˊa), 4.67 (1H, dd, *J* = 7.3, H-1"), 3.43 (1H, m, H-2"), 3.39 (1H, m, H-3"), 3.36 (1H, m, H-4"), 3.11(1H, m, H-5"), 3.79 (1H, d, *J* = 1.9, H-6"a), 3.65 (1H, d, *J* = 1.9, H-6"b), 3.68 (3H, s, 3-OCH_3), 3.82 (3H, s, 3ˊ-OCH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 133.16 (C-1), 115.61(C-2), 148.37 (C-3), 145.32 (C-4), 113.68 (C-5), 122.55 (C-6), 39.13 (C-7), 42.77 (C-8), 66.80 (C-9), 135.35 (C-1ˊ), 109.03 (C-2ˊ), 153.42 (C-3ˊ), 144.95 (C-4ˊ), 138.91 (C-5ˊ), 119.09 (C-6ˊ), 131.46 (C-7ˊ), 129.62 (C-8ˊ), 63.65 (C-9ˊ), 105.31 (C-1"), 75.91 (C-2"), 78.04 (C-3"), 71.20 (C-4"), 77.82 (C-5"), 62.40 (C-6"), 56.32 (3-OCH_3), 56.20 (3ˊ-OCH_3)。以上数据与文献（Lee et al., 2009）比对基本一致，故鉴定化合物**1**为icariside E5。

化合物**2**　浅黄色油状物。HR-ESI-MS *m/z*: 443.1676 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 6.68 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-5), 6.58　(1H, dd, *J* = 3.6, 1.9 Hz, H-6), 2.70 (1H, dd, *J* = 13.7, 7.8 Hz, H-7a), 2.59 (1H, m, H-7b)， 2.08 (1H, dd, *J* = 7.8, 4.3 Hz, H-8), 3.89 (1H, m, H-9a), 3.54 (1H, m, H-9b), 6.66 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2ˊ), 6.62 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-5ˊ), 6.56 (1H, dd, *J* = 3.6, 1.9 Hz, H-6ˊ), 2.61 (2H, m, H-7ˊ), 2.00 (1H, dd, *J* = 8.2, 5.1 Hz, H-8ˊ), 3.65 (1H, m, H-9ˊa), 3.57 (1H, dd, *J* = 5.8, 2.7, H-9ˊb), 4.19 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1"), 3.21 (1H, m, H-2"), 3.33 (1H, m, H-3"), 3.33 (1H, m, H-4"), 3.28 (1H, m, H-5"), 3.86 (1H, m, H-6"a), 3.68(1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6"b), 3.75 (6H, s, 3, 3ˊ-OCH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 133.98 (C-1), 113.52 (C-2), 148.80 (C-3), 145.41 (C-4), 115.74 (C-5), 122.77 (C-6), 35.35 (C-7), 41.56 (C-8), 70.38 (C-9), 133.94 (C-1ˊ), 113.35 (C-2ˊ), 148.75 (C-3ˊ), 145.39 (C-4ˊ), 115.74 (C-5ˊ), 122.71 (C-6ˊ), 104.62 (C-1"), 78.15 (C-2"), 77.95 (C-3"), 71.67 (C-4"), 75.20 (C-5"), 62.72 (C-6"), 56.30 (3, 3ˊ-OCH3)。以上数据与文献（蒋欢等，2018）比对基本一致，故鉴定化合物**2**为裂环异落叶松脂醇-9-*O*-*β*-吡喃葡萄糖苷。

化合物**3**　白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*:369.1156 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 6.49 (2H, s, H-3, 5), 4.81(1H, d, *J* = 7.2, H-1ˊ), 3.33 (2H, m, H-2ˊ, 3ˊ), 3.44 (2H, m, H-4ˊ, 5ˊ), 3.92 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.3, H-6ˊa), 3.66 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.7, H-6ˊb); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 134.36 (C-1), 154.80 (C-2, 6), 96.02 (C-3, 5), 156.10 (C-4), 103.20 (C-1ˊ), 74.95 (C-2ˊ), 78.08 (C-3ˊ), 71.71 (C-4ˊ), 78.45 (C-5ˊ), 62.73 (C-6ˊ), 56.52 (2, 6-OCH_3), 61.23 (4-OCH_3)。以上数据与文献（Chang et al., 2013）比对基本一致，故鉴定化合物**3**为2，4，6-三甲氧基苯酚-1-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物**4**　浅黄色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 297.1333 $[M + H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 7.40 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, H-2, 6), 7.29 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 7.21 (1H, m, H-4), 6.72 (1H, d, *J* = 16.3 Hz, H-7), 6.15 (1H, dd, *J* = 16.3, 8.1 Hz, H-8), 4.35(1H, d, *J* = 7.9, H-1ˊ); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 137.76 (C-1), 126.58 (C-2, 6), 127.72 (C-3, 5), 128.99 (C-4), 135.15 (C-7), 128.63 (C-8), 71.69 (C-9), 100.89 (C-1ˊ), 78.06 (C-2ˊ), 77.95 (C-3ˊ), 775.01 (C-4ˊ), 75.98 (C-5ˊ), 62.83 (C-6ˊ)。以上数据与文献（Abd-ellah et al., 2014）比对基本一致，故鉴定化合物**4**为9-*O*-*β*-glucopyranosyl trans-cinnamyl alcohol。

化合物**5**　无色油状物。HR-ESI-MS *m/z*: 479.1759 $[M + H]^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 6.46 (2H, s,

H-2, 6), 4.80 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1′), 3.44 (2H, m, H-2′, 3′), 3.35 (1H, m, H-4′), 3.59 (1H, m, H-5′), 4.04 (1H, d, J = 9.3, 4.8 Hz, H-6′a), 3.59 (1H, m, H-6′b), 4.97 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-1"), 3.88 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-2"), 3.59 (1H, m, H-3"), 3.95 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-4"a), 3.74 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-4"b), 3.55 (2H, m, H-5"), 3.82 (6H, s, 3,5-OCH_3), 3.71 (3H, s, 4-OCH_3); ^{13}C-NMR(100 MHz CD_3OD) δ_C 134.59 (C-1), 96.31 (C-2, 6), 154.80 (C-3, 5), 155.95 (C-4), 103.17 (C-1′), 74.87 (C-2′), 77.95 (C-3′), 71.58 (C-4′), 77.00 (C-5′), 68.74 (C-6′), 110.84 (C-1"), 77.93 (C-2"), 80.48 (C-3"), 74.91 (C-4"), 65.34 (C-5"), 56.30 (3, 5-OCH_3), 56.20 (4-OCH_3)。以上数据与文献（Kanchanapoom et al., 2002）比对基本一致，故鉴定化合物**5**为3，4，5-三甲氧基苯酚-1-*O*-*β*-呋喃芹糖基-(1"→6′)-*β*-吡喃葡萄糖苷。

化合物**6**　白色无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 355.0999 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 6.28 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-2), 6.34 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-6), 4.78 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1′), 3.48-3.33 (4H, m, H-2′, 3′, 4′, 5′), 3.91 (1H, dd, J = 12.0, 2.2 Hz, H-6′a), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 5.7Hz, H-6′b), 3.72 (3H, s, 4-OCH_3), 3.80 (3H, s, 5-OCH_3); ^{13}C-NMR(100 MHz CD_3OD) δ_C 155.85 (C-1), 98.70 (C-2), 151.90 (C-3), 133.21 (C-4), 154.90 (C-5), 94.81 (C-6), 102.90 (C-1′), 74.90 (C-2′), 78.03 (C-3′), 71.48 (C-4′), 78.23 (C-5′), 62.59 (C-6′), 61.11 (4-OCH_3), 56.35 (5-OCH_3)。以上数据与文献（Takara et al., 2002）比对基本一致，故鉴定化合物**6**为3-羟基-4，5-二甲氧基苯酚-*β*-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**7**　白色无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 355.0999 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 6.13 (2H, s, H-3, 5), 4.67 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1′), 3.21 (1H, m, H-2′) 3.48-3.33 (3H, m, H-3′, 4′, 5′), 3.81 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6′a), 3.69 (1H, d, J = 2.1, 5.0 Hz, H-6′b), 3.79 (6H, s, 2, 6-OCH_3); ^{13}C-NMR(100 MHz CD_3OD) δ_C 129.57 (C-1), 154.74 (C-2, 6), 94.47 (C-3, 5), 156.01 (C-4), 106.19 (C-1′), 75.70 (C-2′), 77.79 (C-3′), 71.29 (C-4′), 78.26 (C-5′), 62.58 (C-6′), 56.76 (2, 6-OCH_3)。以上数据与文献（Ishimaru et al., 1990）比对基本一致，故鉴定化合物**7**为2，6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*-*β*-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**8**　白色无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 303.1074 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 6.47 (H, d, J = 2.7 Hz, H-2), 7.01 (H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 6.30 (H, dd, J = 8.7, 2.7 Hz, H-6), 4.70 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1′), 3.46-3.32 (3H, m, H-2′, 3′, 4′, 5′), 3.86 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6′a), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 5.5 Hz, H-6′b), 3.81 (3H, s, 3-OCH_3); ^{13}C-NMR(100 MHz CD_3OD) δ_C 141.02 (C-1), 151.98 (C-2), 101.23 (C-3), 154.91 (C-4), 107.55 (C-5), 120.46 (C-6), 104.28 (C-1′), 75.05 (C-2′), 78.12 (C-3′), 71.35 (C-4′), 77.81 (C-5′), 62.35 (C-6′), 56.76 (3-OCH_3)。以上数据与文献（刘彦飞等，2014）比对基本一致，故鉴定化合物**8**为isotachioside。

化合物**9**　白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 381.1156 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 6.99 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.86 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 4.45 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-7), 3.80 (1H, ddd, J = 9.6, 5.2, 2.3 Hz, H-8), 3.45-3.34 (2H, m, H-9), 4.60 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1′), 3.15 (1H, dd, J = 9.7, 7.7 Hz, H-2′), 3.58 (1H, t, J = 9.1 Hz, H-3′), 3.48 (1H, ddd, J = 11.5, 5.7, 2.5 Hz, H-4′), 3.45-3.34 (1H, m, H-5′), 3.91 (1H, dd, J = 11.9, 2.2 Hz, H-6′a), 3.73 (1H, dd, J = 11.9, 5.6 Hz, H-6′b); ^{13}C-NMR(100 MHz CD_3OD) δ_C 130.11 (C-1), 112.28 (C-2), 148.96 (C-3), 148.02 (C-4), 116.03 (C-5), 121.85 (C-6), 80.22 (C-7), 82.67 (C-8), 62.08 (C-9), 99.79 (C-1′), 80.75 (C-2′), 75.07 (C-3′), 71.85 (C-4′), 79.79 (C-5′), 62.55 (C-6′), 56.40 (4-OCH_3)。以上数据与文献（Wang et al., 2017）比对基本一致，故鉴定化合物**9**为ficuscarpanoside A。

化合物**10**　白色晶状物质。HR-ESI-MS *m/z*: 245.0786 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 5.70 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-2, 6), 8.02 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-6), 5.90 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-1′), 4.18 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-2′), 4.15 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-3′), 4.01 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-4′) 3.84 (1H, dd, J = 12.3, 2.8 Hz, H-5′a), 3.73 (1H, dd, J = 12.3, 3.2 Hz, H-5′b); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 152.47 (C-2), 166.21 (C-4), 102.64 (C-5), 142.73 (C-6), 90.64 (C-1′), 71.31 (C-2′), 75.73 (C-3′), 86.37 (C-4′), 62.26 (C-5′)。以上数据与文献（Ma et al., 2010）比对基本一致，故鉴定化合物**10**为uridine。

化合物**11**　无色晶体。HR-ESI-MS *m/z*: 375.1286 [M + H]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz CD_3OD) δ_H 7.35 (2H, s, H-2, 6), 5.08 (1H, d, J = 7.5, H-1′), 3.40 (1H, m, H-2′), 3.22 (1H, ddd, J = 9.5, 5.5, 2.4 Hz, H-3′), 3.40 (1H, m, H-4′), 3.49 (1H, m, H-5′), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6′a), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 5.3 Hz, H-6′a), 3.90 (6H,

s, 3, 5-OCH_3), 3.89 (3H, s, 7-OCH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 127.07 (C-1), 108.40 (C-2, 6), 154.19 (C-3, 5), 140.23 (C-4), 168.03 (C=O), 104.44 (C-1′), 78.45 (C-2′), 71.34 (C-3′), 75.70 (C-4′), 77.86 (C-5′), 62.52 (C-6′), 57.05 (3, 5-OCH_3), 52.78 (4-OCH_3)。以上数据与文献（Fujimatu et al., 2003）比对基本一致，故鉴定化合物**11**为methyl syringate 4-*O*-*β*-D-glucopyranoside。

化合物**12** 白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 369.1105 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz CD_3OD) δ_H 6.46 (2H, s, H-2, 6), 4.81 (1H, m, *J* = 7.8 Hz, H-1′), 3.92 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.2 Hz, H-6′a), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH_3), 3.70 (3H, s, 4-OCH_3); ^{13}C-NMR(150 MHz CD_3OD) δ_C 156.06 (C-1), 96.05 (C-2, 6), 154.79 (C-3, 5), 134.38 (C-4), 103.18 (C-1′), 74.93 (C-2′), 78.42 (C-3′), 71.69 (C-4′), 78.06 (C-5′), 62.72 (C-6′), 56.52 (3, 5-OCH_3), 61.21 (4-OCH_3)。以上数据与文献（宣伟东等，2006）比对基本一致，故鉴定化合物**12**为3，4，5-三甲氧基苯酚-*β*-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**13** 黄色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 6.53 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 7.37 (1H, s, H-2′), 6.90 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.39 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6′)。以上数据与文献（刘文斌等，2018）比对基本一致，故鉴定化合物**13**为木犀草素。

化合物**14** 白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 615.3867 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 1.00 (3H, s, H-18), 1.00(3H, s, H-19), 1.62 (3H, s, H-21), 1.10 (3H, s, H-26), 1.34 (3H, s, H-27), 1.68 (3H, s, H-28), 1.33 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-30), 4.35 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1"), 4.81 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1′); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 40.17 (C-1), 25.57 (C-2), 77.63 (C-3), 40.47 (C-4), 61.74 (C-5), 80.92 (C-6), 42.25 (C-7), 41.84 (C-8), 50.57 (C-9), 40.34 (C-10), 31.37 (C-11), 71.15 (C-12), 50.57 (C-13), 52.42 (C-14), 30.93 (C-15), 27.23 (C-16), 53.10 (C-17), 17.63 (C-18), 17.82 (C-19), 84.90 (C-20), 22.83 (C-21), 36.61 (C-22), 24.22 (C-23), 125.83 (C-24), 132.28 (C-25), 25.89 (C-26), 17.96 (C-27), 31.51 (C-28), 16.10 (C-29), 17.11 (C-30), 105.54 (C-1′), 75.45 (C-2′), 79.82 (C-3′), 71.84 (C-4′), 78.18 (C-5′), 62.50 (C-6′), 98.26 (C-1"), 75.35 (C-2"), 79.04 (C-3"), 71.66 (C-4"), 77.90 (C-5"), 62.88 (C-6")。以上数据与文献（杨炳友等，2018）比对基本一致，故鉴定化合物**14**为人参皂苷Rg1。

化合物**15** 浅黄色油状物。HR-ESI-MS *m/z*: 465.1755 $[M + H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz CD_3OD) δ_H 2.63 (1H, dd, *J* = 15.1 Hz, H-1a), 2.74 (1H, dd, *J* = 15.1, 4.8 Hz H-1b), 1.72 (1H, m, H-2), 2.08 (1H, m, H-3), 4.42 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-4), 4.42 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-4), 6.58 (1H, s, H-8), 3.65 (1H, dd, *J* = 5.2, 11.8 Hz, H-11a), 3.55 (1H, dd, *J* = 10.9, 6.6 Hz, H-11b), 3.90 (1H, dd, *J* = 9.8, 4.4 Hz, H-12a), 3.45 (1H, dd, *J* = 4.1, 9.8 Hz, H-12a), 6.43 (1H, s, H-2′, 6′), 4.28 (1H, d, *J* = 7.7, H-1"), 3.24 (1H, m, H-2"), 3.45 (1H, m, H-3"), 3.38 (1H, m, H-4"), 3.24 (1H, m, H-5"), 3.65 (1H, dd, H-6"a), 3.83 (1H, dd, H-6"b), 3.34 (3H, s, 5-OCH_3), 3.86 (1H, s, 7-OCH_3), 3.75 (6H, s, 3′, 5′-OCH_3); ^{13}C-NMR (100 MHz CD_3OD) δ_C 34.9 (C-1), 41.02 (C-2), 47.15 (C-3), 43.24 (C-4), 148.01 (C-5),139.78 (C-6), 149.42 (C-7), 108.26 (C-8), 130.62 (C-9), 126.87 (C-10), 66.64 (C-11), 71.86 (C-12), 139.35 (C-1′), 107.32 (C-2′, 6′) 149.07(C-3′, 5′), 134.90 (C-4′), 105.28 (C-1"), 75.62 (C-2"), 78.68 (C-3"), 72.10 (C-4"), 78.39 (C-5"), 63.27 (C-6"), 60.60 (5-OCH_3), 57.02 (7-OCH_3), 57.28 (3′, 5′-OCH_3)。以上数据与文献（Balázs et al., 2002）比对基本一致，故鉴定化合物**15**为(+)-lyonirenisol-3*α*-*O*-*β*-D-glucopyranoside。

化合物 **16** 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 611.1606 $[M + H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ_H 6.21 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 6.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 7.66 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-2′), 6.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-5′), 7.62 (dd, *J* = 2.1, 8.5 Hz, 1H, H-6′), 5.10 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-1″), 3.46 (dd, *J* = 7.7, 8.9 Hz, 1H, H-2″), 3.40 (t, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-3″), 3.26 (t, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-4″), 3.32 (ddd, *J* = 1.2, 6.1, 8.9 Hz, 1H, H-5″), 3.80 (dd, *J* = 1.2, 11.0 Hz, 1H, H-6a″), 3.38 (dd, *J* = 6.1, 11.0 Hz, 1H, H-6b″), 4.51 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-1‴), 3.62 (dd, *J* = 1.5, 3.4 Hz, 1H, H-2‴), 3.53 (dd, *J* = 3.4, 9.6 Hz, 1H, H-3‴), 3.27 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, H-4‴), 3.44 (dq, *J* = 6.2, 9.6 Hz, 1H, H-5‴), 1.11 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, H-6‴). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ_C 179.4 (C-4), 166.1 (C-7), 162.9 (C-5), 159.4 (C-9), 158.5 (C-2), 149.8 (C-4′), 145.9 (C-3′), 135.6 (C-3), 123.5 (C-6′), 123.1 (C-1′), 117.7 (C-2′), 116.1 (C-5′), 105.6 (C-10), 104.7 (C-1″), 102.4 (C-1‴), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 78.2 (C-3″), 77.2 (C-5″), 75.7 (C-2″), 73.9 (C-4‴), 72.2 (C-3‴), 72.1 (C-2‴), 71.4 (C-4″), 69.7 (C-5‴), 68.5 (C-6″), 17.9 (C-6‴)。以上数据与

文献（Kohei et al., 2003）比对基本一致，故鉴定化合物 **16** 为 myricetin 3-neohesperidoside。

4 讨论与结论

本实验对刺桑皮的正丁醇部位化学成分进行研究，并从该植物中首次分离并鉴定了 16 个化合物，其结构涉及苯丙素类、黄酮类、皂苷类及酚苷类，主要以酚苷类成分为主。据文献报道，化合物 icariside E5（**1**）具有清除 DPPH 的能力，其 IC_{50} 值为 42.1 μmol. L^{-1}，表明其具有一定的抗氧化能力（Lee et al., 2009）；木犀草素（**13**）具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎等作用（Wang et al., 2013）；人参皂苷 Rg1（**14**）具有抗疲劳、抗衰老、促血管生成和保护血管的作用（Yang et al., 2021）。因此，本研究首次对刺桑的化学成分进行研究，研究结果丰富了对刺桑物质基础的认识，一定程度上填补了该植物化学成分的研究空白，拓展了该属植物的化学成分。其药理活性正在研究中，以期发现活性好的先导化合物，为新药研究提供先导化合物来源，对为开发和利用该属植物提供一定的理论依据。

参考文献：

ABD-ELLAH AE, MOHAMED KM, BACKHEET EY, et al., 2014. Cinnamyl alcohol, benzyl alcohol, and flavonoid glycosides from *Sanchezia nobilis* [J]. Chem Nat Comp, 50(5): 823-826.

BALÁZS B, TÓTH G, DUDDECK H, et al., 2006. Iridoid and lignan glycosides from *Citharexylum spinosum* L. [J]. Nat Prod Res, 20(2): 201-205.

CHANG RJ, WANG CH, ZENG Q, et al., 2013. Chemical constituents of the stems of *Celastrus rugosus* [J]. Arch Pharm Res, 36: 1291-1301.

CHEN JM, QIN YN, CANG HD, 1983. Analgesic and sedative effects of *Pseudostreblus indica* Bur. [J]. J Xuzhou Med Univ, 4: 20-22. [陈锦明，秦延年，仓汉德，1983. 假鹊肾树皮的镇痛镇静作用[J]. 徐州医学院学报，4：20-22.]

Editorial Committee of Flora of China Chinese Academy of Sciences 1998. Flora Reipublicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press, 23:38-41. [中国科学院中国植物志编委会，1998. 中国植物志[M]. 北京：科学出版社，23：38-41.]

FUJIMATU E, ISHIKAWA T, KITAJIMA J, 2003. Aromatic compound glucosides, alkyl glucoside and glucide from the fruit of *anise* [J]. Phytochemistry, 63: 609-616.

HE RJ, ZHANG YJ, WU L D, et al., 2017. Benzofuran glycosides and coumarins from the bark of *Streblus indicus* (Bur.) Corner [J]. Phytochemistry, 138: 170-177.

HUANG JG, LI J, WU Q, et al., 2012. Constituents from heartwood of *Streblus asper* and their antibacterial activity [J]. Nat Prod Res Dev, 24: 780-783.[黄纪国，李俊，吴强，等，2012. 鹊肾树心材的化学成分及体外抗菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发，24：780-783.]

ISHIMARU K, SUDO H, SATAKE M, et al., 1990. Phenyl glucosides from a hairy root culture of *Swertia japonzca* [J]. Phytochemistry, 29(12): 3823-3825.

JIANG H, HUANG CW, LIAO HB, et al., 2018. Two new lignan glucosides from caulis of *Tinospora sinensis* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 49(10): 2334-2344. [蒋欢，黄诚伟，廖海兵，等，2018. 中华青牛胆中2个新的木脂素葡萄糖苷[J]. 中草药，49(10)：2334-2344.]

KANCHANAPOOM T, KASAIA R, YAMASAKIA K, et al., 2002. Iridoid and phenolic glycosides from *Morinda coreia* [J]. Phytochemistry, 59: 551-556.

KOHEI K, NAONOBU N, MASAHIKO S, 2003. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea*. [J]. Phytochemistry, 62: 229-237.

LEE DY, LEE DG, CHO JG, et al., 2009. Lignans from the fruits of the red pepper (*Capsicum annuum* L.) and their antioxidant effects [J]. Arch Pharm Res, 32(10): 1345-1349.

LIANG CQ, DAI ZK, WANG Z, et al., 2010. Anticancer effect petroleum ether extract from leaves of *Streblus*

asper Lour and its conponents [J]. J Anhui Agric Sci, 38(8): 2340-2341.[梁成钦，戴支凯，王峥，等，2010. 鹊肾树叶石油醚萃取物及其组分抗肿瘤作用研究[J]. 安徽农业科学，38(5)：2340-2341.]

LI C, HUANG CP, LU TL, et al., 2014. Tandem mass spectrometric fragmentation behavior of lignans, flavonoids and triterpenoids in *Streblus asper* [J]. Rapid Comm Mass Sp, 28: 2363-2370.

LI LQ, LI J, HUANG Y, et al., 2012. Lignans from the heartwood of *Streblus asper* and their inhibiting activities to hepatitis B virus [J]. Fitoterapia, 83: 303-309.

LI J, MENG AP, GUAN XL, et al., 2013. Anti-hepatitis B virus lignans from the root of *Streblus asper* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 23: 2238-2244.

LI J, TANG MT, WU Q, et al., 2012. Water-soluble constituents of the heartwood of *Streblus asper* [J]. Nat Prod Comm, 7(5): 599-602.

LIU WB, DONG LM, LUO B, et al., 2018. Chemical constituents from the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. J Trop Subtrop Bot, 26(3): 317-322. [刘文斌，董丽梅，罗碧，等，2018. 青钱柳叶的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报，26(3)：317-322.]

LIU YF, LIANG D, LUO H, et al., 2014. Chemical constituents from root tubers of *Rehmannia glutinosa* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45(1): 16-22.[刘彦飞，梁东，罗桓，等，2014. 地黄的化学成分研究[J]. 中草药，45(1)：16-22.]

MA YT, QIAO LR, SHI WQ, et al., 2010. Metabolites produced by an endophyte *Alternaria Alternata* isolated from *Maytenus hookeri* [J]. Chem Nat Comp, 46(3): 504-506.

PRAKASH K, DEEPAK D, KHARE A, et al., 1992. A pregnane glycoside from *Streblus asper* [J]. Phytochemtstry, 31(3): 1056-1057.

REN YL, CHEN WL, LANTVIT DD, et al., 2017. Cardiac glycoside constituents of *Streblus asper* with potential antineoplastic activity [J]. J Nat Prod, 80: 648-658.

SINGH SP, SINGH AP, SINGH R, et al., 2015. A brief study on *Strebulus asper* L. [J]. Res J Phytomed, 1(2): 65-71.

TAKARA K, MATSUI D, WADA K, et al., 2002. New antioxidative phenolic glycosides isolated from *Kokuto* non-centrifuged cane sugar [J]. Biol Biotechnol Biochem, 66(1): 29-35.

WANG JS, HE Y, ZHANG WJ, et al., 2013. Advances in studies on pharmacological effects of luteolin [J]. Chin Bull Life Sci, 25(6): 560–565.[王继双，何焱，张文静，等，2013. 木犀草素的药理作用研究进展[J]. 生命科学，25(6)：560–565.]

WANG LY, CHEN MH, WU J, et al., 2017. Bioactive glycosides from the twigs of *Litsea cubeba* [J]. J Nat Prod, 80: 1808-1818.

XUAN WD, CHEN HS, BIAN J, 2006. A new indole alkaloid glycoside from stem of *Nauclea officinalis* [J], Acta Pharm Sin, 41(11): 1064-1067.[宣伟东，陈海生，卞俊，2006. 胆木茎中一个新的吲哚生物碱苷[J]. 药学学报，41(11)：1064-1067.]

YANG BY, YANG CL, LIU Y, et al., 2018. Chemical constituents from roots of *Datura metel* [J]. Chin J Chin Mat Med, 43(8): 1654-1661.[杨炳友，杨春丽，刘艳，等，2018. 洋金花根化学成分研究[J]. 中国中药杂志，43(8)：1654-1661.]

YANG YT, YANG Y, XIAO JM, et al., 2021. Research advances on the effect of ginsenoside Rg1 on angiogenesis and vascular protection [J]. Acta Pharm Sin, 56(8): 2146-2153. [杨岩涛，杨岩，肖佳妹，等，2021. 人参皂苷Rg1促血管生成及其血管保护作用研究进展[J]. 药学学报，56(8)：2146-2153.]

ZHANG GR, HUANG XS, HUANG Y, et al., 2021. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of plants from *Streblus* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 52(19): 6066-6075.[张高荣，黄锡山，黄艳，等，2021. 鹊肾树属植物的化学成分和药理活性研究进展[J]. 中草药，52(19)：6066-6075.]